

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-309184

(43) 公開日 平成8年(1996)11月26日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/44			B 0 1 J 23/44	M
F 2 3 C 11/00	3 0 6		F 2 3 C 11/00	3 0 6

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全7頁)

(21) 出願番号 特願平7-119725

(22) 出願日 平成7年(1995)5月18日

(71) 出願人 590000455

財団法人石油産業活性化センター  
東京都港区虎ノ門四丁目3番9号

(72) 発明者 西田 明生

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部  
興産株式会社宇部研究所内

(72) 発明者 古田 圭一

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部  
興産株式会社宇部研究所内

(72) 発明者 矢田 博英

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部  
興産株式会社宇部研究所内

(74) 代理人 弁理士 重野 剛

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高温用燃焼触媒及びその製造方法

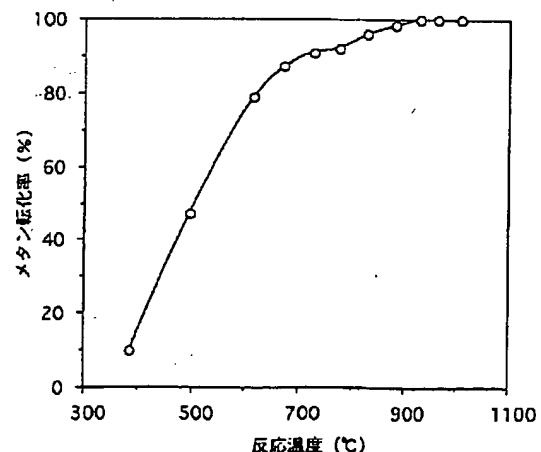
(57) 【要約】

【目的】 高活性で、600～1000℃の温度領域でも酸化活性の低下及び変動が少ない高温用燃焼触媒を提供する。

【構成】 ジルコニアを含む耐熱性無機担体に酸化パラジウムを担持した触媒であって、難還元性の酸化パラジウムを全酸化パラジウムに対して5モル%以上含有する高温用燃焼触媒。メカノケミカル的に活性化されたジルコニアを含む耐熱性無機担体に、焼成により酸化パラジウムを生成するパラジウム化合物を含浸させて乾燥した後、大気中にて、400～1200℃の温度で焼成する。

【効果】 焼成過程で、メカノケミカル的に活性化された担体中のジルコニアとパラジウム原料との相互作用により、難還元性の酸化パラジウムが生成する。この耐還元性酸化パラジウムの存在で、触媒燃焼反応においても高い酸化活性を維持する。

実施例1



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジルコニアを含む耐熱性無機担体に酸化パラジウムを担持した触媒であって、難還元性の酸化パラジウムを全酸化パラジウムに対して5モル%以上含有することを特徴とする600～1000℃の温度範囲で使用される高温用燃焼触媒。

【請求項2】 メカノケミカル的に活性化された、ジルコニアを含む耐熱性無機担体に、焼成により酸化パラジウムを生成するパラジウム化合物を含浸させて乾燥した後、大気中にて、400～1200℃の温度で焼成することを特徴とする請求項1に記載の高温用燃焼触媒の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高温用燃焼触媒及びその製造方法に関するものであり、特に、ガスタービン、ボイラーなどの高温燃焼器に使用可能な高温用燃焼触媒であって、酸化活性の低下及び変動が少なく、しかも酸化活性が高い高温用燃焼触媒及びその製造方法に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】触媒燃焼法は、メタン、プロパンなどの燃料と空気とを予混合した後、触媒層で無炎燃焼させる方法であり、窒素酸化物の発生量が極めて少ないという利点を有する。この触媒燃焼法に用いられる燃焼触媒としては、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、シリカなどの耐熱性担体に酸化パラジウムを担持したものが、活性が高いことから広く研究されている。

【0003】しかし、担持酸化パラジウム触媒は、高温で酸化パラジウムが粒成長して活性が低下する、800℃以上で酸化パラジウムが解離してパラジウムになり酸化活性が著しく低下する(Appl. Catal., A81, 227(1992))などの問題がある。

【0004】従来、酸化パラジウムの粒成長を抑制する方法としては、酸化パラジウムと担体との間に中間層を設ける(特開昭63-72345号公報)、酸化パラジウム上に酸化物を分散させる(特開平3-186347号公報)方法が提案されている。一方、酸化パラジウムの解離を抑制する方法としては、ランタン成分を添加する方法(特開平4-27432号公報)が提案されている。

##### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記従来の改良された担持酸化パラジウム触媒を用いても、600～1000℃の温度領域での酸化活性の低下及び変動を十分に防ぐことはできないという問題がある。

【0006】本発明は上記従来の問題点を解決し、高活性で、しかも、600～1000℃の温度領域でも酸化活性の低下及び変動が少ない高温用燃焼触媒及びその製造方法を提供することを目的とする。

##### 【0007】

【課題を解決するための手段】請求項1の高温用燃焼触媒は、ジルコニアを含む耐熱性無機担体に酸化パラジウムを担持した触媒であって、難還元性の酸化パラジウムを全酸化パラジウムに対して5モル%以上含有することを特徴とする600～1000℃の温度範囲で使用されるものである。

【0008】請求項2の高温用燃焼触媒の製造方法は、上記請求項1に記載の高温用燃焼触媒を製造する方法であって、メカノケミカル的に活性化された、ジルコニアを含む耐熱性無機担体に、焼成により酸化パラジウムを生成するパラジウム化合物を含浸させて乾燥した後、大気中にて、400～1200℃の温度で焼成することを特徴とする。

【0009】即ち、本発明者らは、前述の問題点を解決するべく、高温用燃焼触媒について鋭意研究した結果、ジルコニア( $ZrO_2$ )系担体に担持された酸化パラジウムに難還元性の酸化パラジウムが存在すること、また、このような難還元性の酸化パラジウムを含む触媒が、メカノケミカル的に活性化されたジルコニア系担体を用いて400～1200℃で焼成することによって得られることを見出し、本発明を完成させた。

【0010】以下に本発明を、本発明による高温用燃焼触媒の製造手順に従って、詳細に説明する。

【0011】本発明において、酸化パラジウムを担持させる耐熱性無機担体としては、ジルコニア担体、及び、ジルコニアと他の無機物質とを含む担体を用いられる。ジルコニアと他の無機物質とを含む担体の場合、他の無機物質の種類としては特に制限はないが、1000℃まで加熱した時の比表面積の低下の少ないものが好ましく、アルミナ、マグネシア、シリカなどのセラミックス粉末、或いは、これらのセラミックス粉末を各種添加物により安定化した粉末等を用いることができる。この場合、担体中のジルコニアの含有量が少な過ぎると本発明による効果が十分に得られない。従って、担体に含有されるジルコニアの量は、担体中のジルコニア以外の無機物質に対して3モル%以上、特に5モル%以上であることが好ましい。

【0012】なお、アルミナ等のジルコニア以外の無機物質が主成分である担体を用いる場合、この担体の製造に当っては、硝酸ジルコニウム等のジルコニウム塩、或いは、ジルコニウムプロボキシド、ジルコニウムアセチルアセトナート等の有機ジルコニウム化合物を用い、ジルコニウムが分散性良く含有された担体を製造するのが好ましい。例えば、ジルコニウムアセチルアセトナートを水又はエタノール等の溶媒を用いてアルミナ粉末に含浸させた後、乾燥し、500～1300℃の温度で大気中にて焼成することにより、アルミナ粒子表面にジルコニアがコーティングされた、高分散性ジルコニア含有担体を得ることができる。

【0013】このようなジルコニア含有耐熱性無機担体に酸化パラジウムを担持させるには、焼成により酸化パラジウムを生成するパラジウム化合物を含む溶液を耐熱性無機担体中含浸させて乾燥後焼成するが、本発明においては、この含浸時及び／又は含浸前に、担体表面をボールミル、サンドミル等により摩擦するなどしてメカノケミカル的に活性化させる。このような活性化を行うことによって、後工程の焼成により、担体とパラジウム化合物との相互作用で難還元性の酸化パラジウムを生成させることができる。

【0014】具体的には、ジルコニアを含む耐熱性無機担体と、パラジウムアセチルアセトナート、硝酸パラジウム、酢酸パラジウム等のパラジウム塩などのパラジウム原料と、エタノール、アセトン、水などの溶媒と、担体を活性化させるためのジルコニアボール、ナイロンボールなどの混合・粉碎媒体とを容器に入れボールミル処理を行う。ボールミル時間は長い方が粉碎が進み担体表面の活性化には好ましいが、不純物の混入も同時に生じるので、通常、5～100時間程度が好ましい。また、有機溶媒の蒸発、パラジウム原料の分解を防ぐためボールミル処理時の温度は室温程度が好ましい。

【0015】なお、メカノケミカル的な活性化手段は、ボールミルに限られず、サンドミル、媒体攪拌ミル等を用いることもできる。

【0016】本発明においては、このようにしてジルコニアを含む耐熱性無機担体にパラジウム原料を含浸させて乾燥したものを、大気中で焼成するに当り、焼成温度は400～1200℃、好ましくは500～900℃とする。焼成温度が400℃より低いとパラジウム原料の分解が不十分であり、また焼成温度が低いために難還元性のパラジウムが生成し難く、1200℃より高い温度で焼成すると酸化パラジウムがパラジウムに解離し、更に解離したパラジウムが粒成長し活性が低下する。

【0017】なお、このようにして得られる担持酸化パラジウム触媒の酸化パラジウムの担持量がパラジウム換算で0.05重量%より少ないと高温での長時間使用でパラジウムの揮散による活性低下の影響が大きくなり、5重量%を超えると結晶性の酸化パラジウムの割合が増し、活性変動が大きくなる。従って、酸化パラジウムの担持量はパラジウム換算で0.05～5重量%程度とするのが好ましい。

【0018】このような方法によれば、難還元性の酸化パラジウムを全酸化パラジウムに対して5モル%以上、通常の場合、10～50モル%含有し、600～1000℃での温度変化に対して、活性変動の少ない担持酸化パラジウム触媒を得ることができる。

【0019】なお、本発明において、難還元性の酸化パラジウムとは、室温付近の水素雰囲気下では還元されることがなく、180～330℃の高温水素雰囲気下で還元される耐還元性の酸化パラジウムである。

## 【0020】

【作用】本発明における担持酸化パラジウム触媒では、大気中での焼成過程において、メカノケミカル的に活性化された担体中のジルコニアとパラジウム原料との相互作用により、難還元性の酸化パラジウムを生成している。このことは、水素を用いた昇温還元測定によって明らかとなった。即ち、酸化パラジウムを、反応性に乏しいジルコニアに担持した場合、或いは、ジルコニアを含まないアルミナ等の担体に担持した場合、その酸化パラジウムは水素によって室温付近ですべて還元される。これに対して、本発明の触媒では、担持された酸化パラジウムのうちの5モル%以上が、室温では還元されず、180～330℃の高温で還元される耐還元性の酸化パラジウムである。この耐還元性を有する酸化パラジウムが存在することによって、本発明の高温用燃焼触媒は、600～1000℃での触媒燃焼反応においても高い酸化活性を維持することが可能となる。

## 【0021】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

## 【0022】実施例1

ジルコニア粉末、パラジウムアセチルアセトナート、ナイロンボール及びエタノールを樹脂製の容器に入れ、室温で12時間ボールミル処理しながら活性化及び含浸処理した。その後、70℃で乾燥し、得られた乾燥混合物を大気中にて500℃で4時間焼成して、触媒100g当りパラジウム換算で0.5gの酸化パラジウムを担持した担持酸化パラジウム触媒の高温用燃焼触媒を得た。

## 【0023】実施例2～4

担持酸化パラジウム触媒を焼成する際の温度を表1に示す温度にした以外は実施例1と同様の方法で高温用燃焼触媒を調製した。

## 【0024】実施例5

δ-アルミナ粉末に、ジルコニウムアセチルアセトナートをアルミナに対して10モル%となるように用い、溶媒としてエタノールを用いて含浸処理し、乾燥後、1100℃で2時間大気中で焼成して、δ-アルミナ粒子の表面にジルコニアをコーティングした担体を調製した。この担体に実施例1と同様の方法で酸化パラジウムを担持して高温用燃焼触媒を調製した。

## 【0025】比較例1

ジルコニア粉末を、パラジウムアセチルアセトナートを含有するエタノール溶液に含浸した後、70℃で乾燥し、得られた乾燥混合物を大気中にて1300℃で4時間焼成して、触媒100g当りパラジウム換算で0.5gの酸化パラジウムを担持した担持酸化パラジウム触媒の燃焼触媒を得た。

## 【0026】比較例2

担持酸化パラジウム触媒を焼成する際の温度を500℃

にした以外は比較例1と同様の方法で燃焼触媒を調製した。

#### 【0027】比較例3

δ-アルミナ粉末をパラジウムアセチルアセトナートを含有するエタノール溶液に含浸した後、70℃で乾燥した。得られた乾燥混合物を大気中にて1100℃で4時間焼成して、触媒100g当り0.5gの酸化パラジウムを担持した担持酸化パラジウム触媒の燃焼触媒を得た。

#### 【0028】比較例4, 5

担持酸化パラジウム触媒を焼成する際の温度を表1に示す温度にしたこと以外は実施例1と同様の方法で燃焼触媒を調製した。

#### 【0029】比較例6

ジルコニア粉末の代りにδ-アルミナ粉末を用いたこと以外は、実施例4と同様の方法で燃焼触媒を調製した。

#### 【0030】[各燃焼触媒の特性の測定]

① 反応温度の変化によるメタン酸化活性の変化の測定  
実施例1～5及び比較例1～3で製造された触媒のメタン酸化活性を調べた。まず、固定床流通式反応装置に各々調製した燃焼触媒を0.4g充填し、0.5%メタン-99.5%空気の混合ガスを1分当り1.6リットル流通させた。

【0031】次に、反応温度を所定温度に順次上げながら昇温過程のメタン転化率を測定し、引続き、反応温度を所定温度に順次下げながら降温過程のメタン転化率を測定した。

【0032】実施例1、実施例2及び実施例3の高温用燃焼触媒のメタン転化率をそれぞれ図1、図2及び図3に示す。図1～3より、実施例1～3の高温用燃焼触媒は、温度が下がるにつれてメタン転化率は徐々に低下するだけで、700～750℃付近での活性の落ち込みはみられないことがわかる。

【0033】また、実施例4及び実施例5の高温用燃焼触媒のメタン転化率をそれぞれ図4及び図5に示す。図4、5より、実施例4、5の高温用燃焼触媒では700℃でメタン転化率の低下がみられるが、後掲の比較例1

～3の700～750℃付近でのメタン転化率の低下よりは小さくなっていることがわかる。

【0034】比較例1、比較例2及び比較例3の燃焼触媒のメタン転化率をそれぞれ図6、図7及び図8に示す。図6～8より明らかなように、比較例1～3の燃焼触媒では、温度の低下と共にメタン転化率は急激に低下し、750℃でのメタン転化率は40%から13%に大きく低下した。

#### 【0035】② 全担持酸化パラジウムに対する難還元性酸化パラジウムの割合の測定

実施例1～5及び比較例1～6で製造された燃焼触媒について、水素を用いた昇温還元によって求めた全担持酸化パラジウムに対する難還元性の酸化パラジウムの割合を表1に示した。この昇温還元による測定は、10%水素-90%アルゴンの混合ガスを用い、室温で15分間このガスを流通させた後、10℃/分で500℃まで昇温することによって行った。表1より明らかなように、実施例1～5ではいずれも難還元性の酸化パラジウムが生じているにもかかわらず、比較例1～6の触媒ではこれを検出できなかった。

#### 【0036】③ パラジウムの分散度の測定

実施例1～5及び比較例1～6で製造された燃焼触媒について、CO吸着測定によって求めたパラジウムの分散度(COがPdに1対1で吸着すると仮定して、吸着COとPdのモル比で表したもの)を表1に示した。なお、比較例2及び4では分散度が比較的良好であるにもかかわらず難還元性のPdが検出できないのは、それぞれ担体の活性が乏しいためおよび、焼成温度が低いためにパラジウムと担体の反応が進んでいないためと推定される。

#### 【0037】④ 燃焼触媒の昇温還元プロファイルの測定

代表例として実施例1、実施例4及び比較例1の燃焼触媒の昇温還元プロファイルを測定し、それぞれ図9、10及び11に示した。

#### 【0038】

【表1】

例		担体	担体のメ カノケミ カル活性 化の有無	焼成 温度 (℃)	全担持酸化バツカ に対する難還元性 酸化バツカ の割合 (モル%)	Pd分散度
実 施 例	1	ZrO <sub>2</sub>	有	500	28	0.32
	2	ZrO <sub>2</sub>	有	700	34	0.31
	3	ZrO <sub>2</sub>	有	900	41	0.29
	4	ZrO <sub>2</sub>	有	1100	18	0.12
	5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>	有	500	8	0.10
比 較 例	1	ZrO <sub>2</sub>	無	1300	検出できず	0.01
	2	ZrO <sub>2</sub>	無	500	検出できず	0.25
	3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	無	1100	検出できず	0.05
	4	ZrO <sub>2</sub>	有	300	検出できず	0.41
	5	ZrO <sub>2</sub>	有	1300	検出できず	0.01
	6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	有	1100	検出できず	0.05

【0039】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の高温用燃焼触媒及びその製造方法によれば、酸化活性が高く、しかも、600～1000℃の高温領域においても酸化活性の低下及び変動が少ない高特性高温用燃焼触媒が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で調製された高温用燃焼触媒のメタン転化率を示す図である。

【図2】実施例2で調製された高温用燃焼触媒のメタン転化率を示す図である。

【図3】実施例3で調製された高温用燃焼触媒のメタン転化率を示す図である。

【図4】実施例4で調製された高温用燃焼触媒のメタン転化率を示す図である。

【図5】実施例5で調製された高温用燃焼触媒のメタン転化率を示す図である。

【図6】比較例1で調製された燃焼触媒のメタン転化率を示す図である。

【図7】比較例2で調製された燃焼触媒のメタン転化率を示す図である。

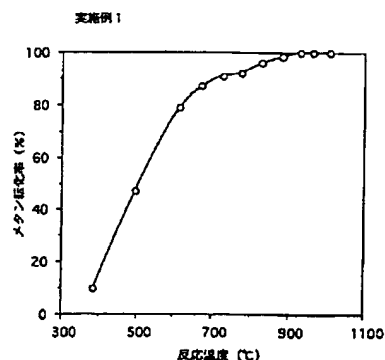
【図8】比較例3で調製された燃焼触媒のメタン転化率を示す図である。

【図9】実施例1で調製された高温用燃焼触媒の昇温還元プロファイルを示す図である。

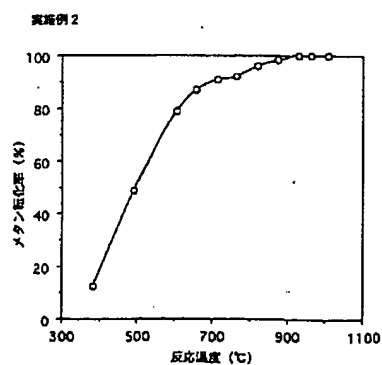
【図10】実施例4で調製された高温用燃焼触媒の昇温還元プロファイルを示す図である。

【図11】比較例1で調製された高温用燃焼触媒の昇温還元プロファイルを示す図である。

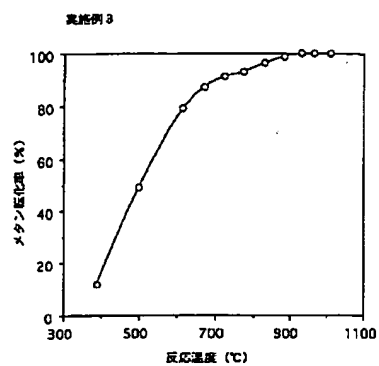
【図1】



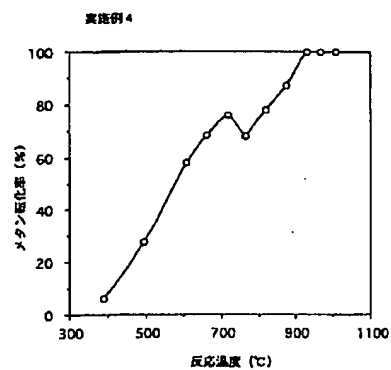
【図2】



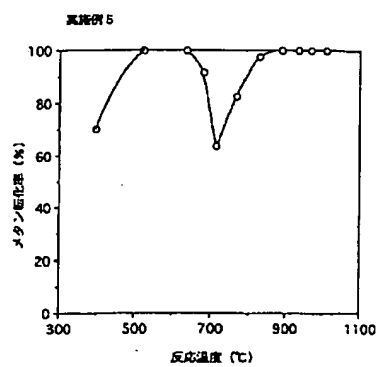
【図 3】



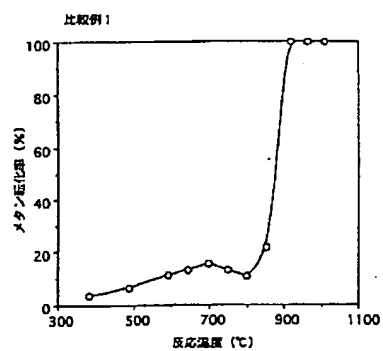
【図 4】



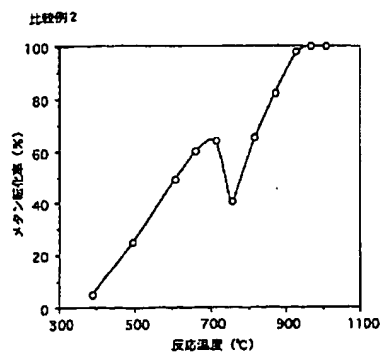
【図 5】



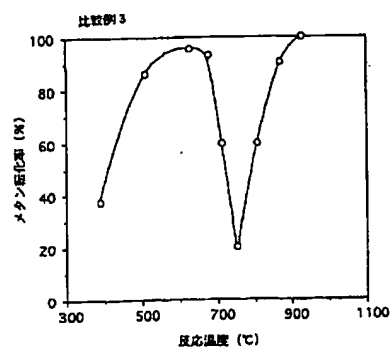
【図 6】



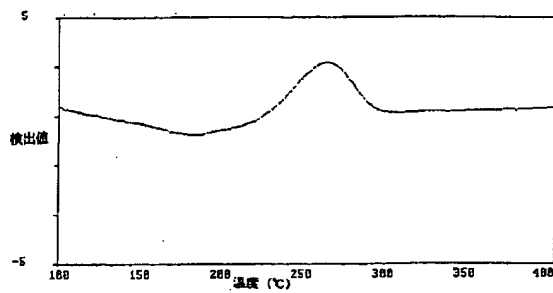
【図 7】



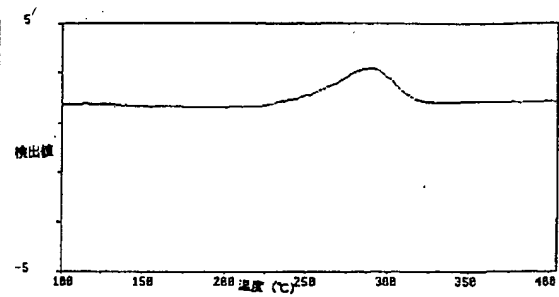
【図 8】



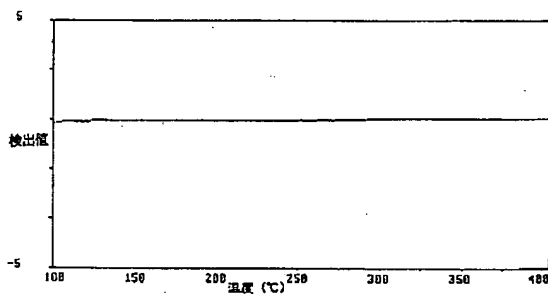
【図 9】



【図 10】



【図 11】



フロントページの続き

(72)発明者 鳴井 耕治  
 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部  
 興産株式会社宇部研究所内